

УДК 628.33

В.Л.ФИЛИПЧУК, канд. техн. наук

*Украинский государственный университет водного хозяйства и природопользования,
г.Ровно*

РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОЧИСТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Показано, что на современном этапе развития промышленности сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, являются многокомпонентными, что значительно затрудняет применение существующих технологий для их очистки. На основании проведенных исследований рекомендуется состав базовых сооружений и сфера применения различных технологических схем очистки металлсодержащих многокомпонентных сточных вод.

В течение последнего десятилетия состав промышленных сточных вод (СВ), содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ), претерпел значительные изменения. Так, в СВ наблюдается довольно большое (в 10–30 раз) увеличение содержания ИТМ при значительном повышении концентрации сопутствующих компонентов (ПАВ, аммония, нефтепродуктов, органических соединений); в среднем в 3–5 раз и более повысилась концентрация минеральных солей, комплексных ионов; концентрация загрязняющих примесей, рН СВ варьируются в широких пределах.

Значительное усложнение состава СВ, содержащих ИТМ, рост их многокомпонентности негативно влияют на работу существующих очистных сооружений, которые в этих условиях не в состоянии обеспечить требуемое качество очищенной воды. Тем более, что в странах СНГ, в том числе Украине, по сравнению с западными странами установлены значительно более жесткие требования относительно концентраций ИТМ, анионов и других примесей в очищенной воде. Таким образом, современные условия формирования СВ, содержащих ионы тяжелых металлов, требуют рационализации существующих и разработки новых, более совершенных технологических схем очистки таких СВ.

Известно, что исходя из состава металлсодержащих СВ согласно классификации примесей по фазово-дисперсному состоянию, процессы очистки можно отнести к двум главным группам: процессы преобразования примесей воды и процессы их разделения. Нами предлагается каждую из этих групп разделить на два класса. Первая группа включает процессы, направленные на изменение фазово-дисперсного состояния примесей и их обезвреживание, а вторая – процессы, целью которых является разделение фаз и концентрирование примесей.

При очистке металлосодержащих сточных вод в процессах разделения фаз наиболее широко используют отстаивание, флотацию и фильтрование, в процессах изменения фазово-дисперсного состояния примесей – коагуляцию, флокуляцию, а также регулирование активной реакции (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh) среды, а в процессах обезвреживания примесей – регулирование рН и Еh среды. Процессы, направленные на концентрирование примесей, наиболее часто применяют для финишной доочистки воды от растворенных солей.

Выбор технологии очистки СВ должен начинаться с использования процессов концентрирования примесей воды. Затем последовательно производится переход к процессам обезвреживания, перевода примесей в другое фазово-дисперсное состояние и разделения фаз. При необходимости выбор можно начинать с процессов обезвреживания или после концентрирования сразу перейти к процессам разделения фаз.

Анализ основных факторов, негативно влияющих на качество очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ от ИТМ и других примесей, показывает, что основными направлениями рационализации технологических схем очистки является усовершенствование технологии регулирования рН и Еh среды, а также применение многоступенчатого введения химических реагентов и разделения фаз.

Аналитический и графический характер возможного изменения величины рН металлосодержащих СВ с целью осаждения ИТМ и других примесей показывает, что теоретические зависимости позволяют рассчитать изменение величины рН сточной воды при дозировании реагентов в том случае, если известны точный состав и концентрации ее компонентов. Как показывают соответствующие расчеты, теоретические данные по осаждению ИТМ позволяют спрогнозировать только тенденции влияния различных факторов (рН, вида реагентов, минерализации) на степень извлечения ИТМ при очистке СВ.

Полученные экспериментальные данные по осаждению ИТМ в виде различных соединений имеют значительные отличия от расчетных. Они показывают, что при реагентном осаждении в виде гидроксидов, карбонатов, фосфатов остаточные концентрации металлов невозможно снизить ниже 0,2-0,5 мг/л. А при наличии в СВ органических примесей, например, ПАВ, нефтепродуктов, степень удаления ИТМ резко снижается в связи с образованием комплексных соединений и возможностью коллоидного растворения нерастворимых соединений. При высоких национальных требованиях к качеству очищенной сточной воды в среднем в пределах 0,1-0,01 мг/л для большинства ре-

ионов Украины достижение предельно допустимых сбросов возможно только при использовании специальных технологий доочистки сточной воды от ИТМ. Как показали наши исследования, наиболее целесообразными являются технологии доочистки от ИТМ с помощью сульфидов совместно с коагулянтами и отдельное введение коагулянтов, особенно в кислую среду. При наличии органических примесей эффективное извлечение металлов возможно только при сопутствующем или предварительном извлечении органики с помощью гидроксидов металлов или дополнительного введения коагулянтов. Применение зарубежных синтетических реагентов-осадителей ИТМ в этих случаях неэффективно.

Усложнение состава металлсодержащих СВ отрицательно влияет также на протекание окислительно-восстановительных процессов, применяемых, например, с целью окисления органических загрязнений, цианидов, восстановления хрома (VI). В тоже время, несмотря на многокомпонентность таких СВ, возможно осуществление контроля за окислительно-восстановительными реакциями с помощью величины Eh среды. Это обуславливается тем, что в СВ сложного, химически недостаточно определенного состава, устанавливается относительно стабильный (квазистационарный) потенциал. Такая величина Eh не отвечает равновесию ни одной из окислительно-восстановительных систем и определяется, в основном, кинетическими факторами.

Общее изменение Eh сточной воды от количества вводимого окислителя (восстановителя) имеет сложную графическую зависимость. Так, при окислении примесей до точки эквивалентности, Eh сточной воды выражается редокс-системой восстановителя:

$$Eh_1 = E_0^1 + \frac{0,059}{b} \lg \left(\frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^0}{b C_{2Re d}^0 V_{2Re d}} - 1 \right). \quad (1)$$

В точке эквивалентности протекает резкое изменение (скачок) потенциала Eh , что указывает на полное окисление (восстановление) вещества. Тогда эквивалентный объем реагента, который необходимо прибавить в сточную воду для полного окисления примеси определяется:

$$V_{скв} = \frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^0}{b C_{2Re d}^0}. \quad (2)$$

После точки эквивалентности Eh воды обуславливается редокс-системой окислителя, которая имеет конфигурацию, подобную первой системе.

$$Eh_2 = E_0^2 + \frac{0,059}{a} \lg \frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^0}{b C_{2Re d}^0 V_{2Re d}^0} \quad (3)$$

Фиксируя скачок потенциала, можно контролировать окончание реакции окисления (восстановления) загрязнения и полностью автоматизировать процесс обезвреживания примесей. При этом проведенные исследования показали, что для устранения отрицательного влияния различных примесей на сглаживание скачка Eh необходимо осуществлять постоянную стабилизацию величины pH среды.

Существенной проблемой при очистке СВ является то, что зависимости изменения pH и Eh от дозы реагентов имеют значительную нелинейность. Это затрудняет достижение оптимальных значений pH и Eh и приводит к нарушению процесса извлечения примесей. Данное обстоятельство объясняется тем, что количество реагентов для изменения pH и Eh среды в переходной области, в которой производится извлечение примесей, может быть в несколько десятков раз меньше, чем в граничных областях значений этих величин. Нами показано, что в этом случае наиболее целесообразным является ступенчато-дискретное введение реагентов малыми расчетными дозами с постепенным приближением к требуемым оптимальным параметрам pH и Eh (рис.1). Этот технологический прием позволяет также устранить отрицательное влияние щелочных и кислых окислителей (восстановителей) на достижение оптимальных значений Eh среды и минимизировать количество используемых реагентов.

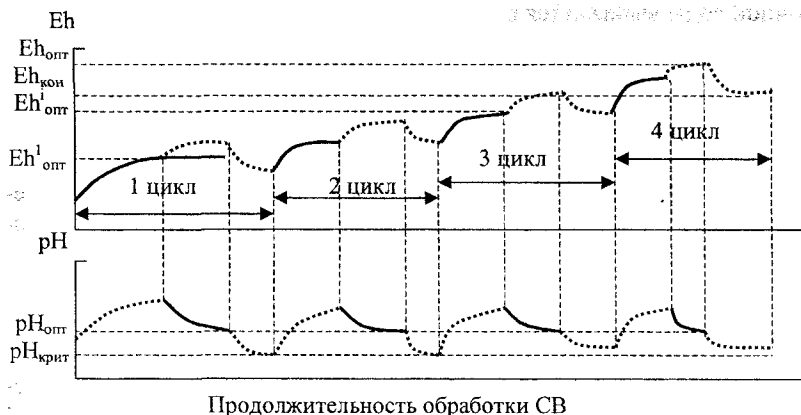


Рис. 1 — Изменение величин Eh и pH сточной воды с нестабильными исходными показателями при окислении загрязнений щелочным окислителем (гипохлоритом натрия) с регулированием pH среды кислотой

При очистке металлосодержащих многокомпонентных СВ для разделения фаз наибольшее распространение получили отстойники, флотационные установки и фильтры. Эти сооружения достаточно эффективны и надежны только при стабильных исходных показателях сточных вод: расходе, температуре, составе, концентрации загрязняющих веществ и пр. В случае изменения исходных параметров, в особенности их резких колебаний, стабильность работы сооружений для разделения фаз нарушается, и происходит вынос загрязняющих веществ из отстойников и флотаторов. Особо отрицательное влияние на процесс разделения фаз в этих сооружениях оказывает наличие ПАВ, нефтепродуктов, жиров и других органических примесей, эмульгирование которых значительно при перекачивании, перетоке или перемешивании сточных вод. Эмульгированные примеси взаимодействуют со взвешенными веществами, в результате чего нарушается процесс осаждения или флотации. Образующие агрегаты выносятся с очищенной водой, существенным образом снижая эффективность работы сооружений для предварительного разделения фаз и увеличивая тем самым нагрузку по загрязняющим примесям на фильтры, что соответственно приводит к нарушению их работы и снижению качества очистки воды.

Так, выполненные расчеты с использованием безразмерного критерия флотируемости (Φ) и коэффициента флотируемости (K) показывают, что при наличии в сточных водах эмульгированных частиц с плотностью меньше плотности воды и частиц соединений металлов больше плотности воды могут образовываться агрегаты, способные всплывать в неподвижной жидкости (рис.2). Например, данное явление может происходить даже тогда, когда концентрация эмульгированных частиц в сточных водах будет в 2-10 раз меньше, чем содержание частиц соединений металлов с плотностью близкой к плотности воды. При этом даже с трудноэмульгированными частицами возможно образование всплывающих агрегатов. То есть в этих случаях более рациональным является применение для предварительного разделения фаз отстойников специальной конструкции или одно- или двухступенчатой флотации.

Для повышения эффективности функционирования сооружений окончательного разделения фаз с помощью фильтрования наиболее предпочтительным является применение пенополистирольных фильтров с восходящим движением потока воды. Исследования показали, что в условиях значительного выноса взвешенных веществ из сооружений, для предварительного разделения фаз повышение грязеемкости фильтров, обеспечение малых темпов прироста потерь напора в фильтрующей загрузке достигается использованием однородной за-

грузки, низких скоростей фильтрования и двухступенчатых фильтров малой высоты с различным гранулометрическим составом загрузок.

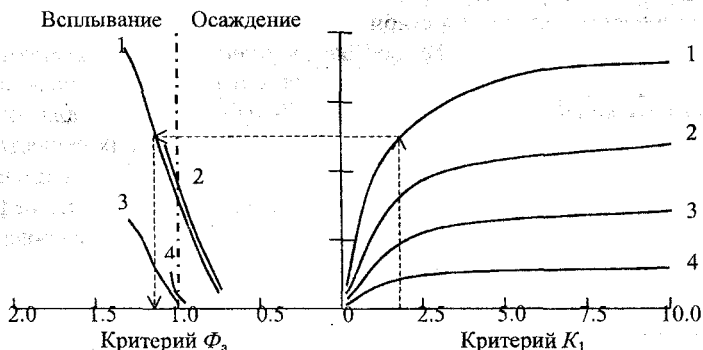


Рис.2 — Номограмма для расчета критерия Φ_a по критерию K_1 при $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ для агрегатов из частиц плотностью $\rho_a = 1,5 \text{ г/см}^3$ и $\rho_r = 0,75 \text{ г/см}^3$ (1), $\rho_a = 1,5 \text{ г/см}^3$ и $\rho_r = 0,9 \text{ г/см}^3$ (2), $\rho_a = 1,05 \text{ г/см}^3$ и $\rho_r = 0,75 \text{ г/см}^3$ (3), $\rho_a = 1,05 \text{ г/см}^3$ и $\rho_r = 0,3 \text{ г/см}^3$ (4)

В зависимости от гидродинамического режима функционирования сооружения, которые используются в технологических схемах очистки воды, можно разделить на проточные и непроточные. В проточных сооружениях, используемых наиболее широко, реализуются практически все процессы обработки СВ. В непроточные сооружения СВ подается периодически для их заполнения, а после окончания цикла обработки они опорожняются. Использование непроточных сооружений позволяет объединить функции различных сооружений, в частности, путем применения реакторов-смесителей, реакторов-накопителей и реакторов-отстойников для реализации большинства процессов обработки воды, за исключением концентрирования примесей (ионный обмен, электродиализ и обратный осмос) и разделения фаз фильтрованием.

Непроточные сооружения позволяют точнее регулировать и контролировать изменение pH и Eh среды, дозирование реагентов, процессы образования твердой фазы, коагуляции и флокуляции примесей. Использование этих сооружений предпочтительно в тех случаях, когда химические реакции протекают медленно или концентрация и состав примесей изменяются в широких пределах в течение короткого промежутка времени. В этих случаях регулирование параметрами очистки в проточных сооружениях затруднено или невозможно вообще, что не

позволяет достичь требуемого качества очистки воды от ИТМ.

В связи с этим современные условия формирования состава металлосодержащих СВ требуют применения новых технологических решений по очистке многокомпонентных СВ от ИТМ (таблица).

Основные технологические решения при рационализации технологических схем очистки многокомпонентных СВ, содержащих ионы тяжелых металлов

Особенность состава СВ	Технологический прием рационализации
Высокая концентрация тяжелых металлов	Применение непроточных комбинированных сооружений (реакторов-отстойников, реакторов-накопителей и др.); прямая подача СВ после подщелачивания на сооружения для обезвреживания осадка
Значительные колебания pH и концентраций примесей	Применение непроточных реакторов-накопителей; использование многоступенчатого регулирования pH; применение реакторов с разной концентрацией реагентов
Наличие концентраций металлов с разными pH гидратообразования	Использование многоступенчатого разделение фаз (двухступенчатых флотаторов, отстойников и фильтров); отдельное регулирование pH перед каждой ступенью разделения фаз
Наличие в сточной воде комплексообразователей	Использование непроточных реакторов-накопителей для обезвреживания комплексов: (хрома (VI), цианидов, аммония и др.); применение для очистки сульфида натрия и других специальных реагентов
Наличие в сточной воде органических примесей	Предварительное изъятие органики с помощью коагулянтов и специальных сорбентов; использование многоступенчатого введения реагентов и разделения фаз
Необходимость глубокой очистки от ИТМ	Применение сульфида натрия, коагулянтов, сорбентов и других специальных реагентов; использование многоступенчатого разделения фаз с дополнительным введением реагентов-осадителей
Высокая концентрация органических примесей и ХПК	Использование ионов тяжелых металлов, которые находятся в СВ; применение коагулянтов и специальных сорбентов; использование многоступенчатого введения реагентов и разделения фаз; применение специальных технологий и сооружений для финишной доочистки СВ
Необходимость деминерализации очищенной СВ	Использование ионного обмена, обратного осмоса или электродиализа с дополнительным ионным обменом

В зависимости от гидравлического режима работы очистных сооружений, для очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ можно применять проточные, непроточные и непроточно-проточные технологические схемы. Базовая проточная схема очистки воды должна включать сооружения для обезвреживания токсичных примесей, перевода примесей в другое фазово-дисперсное состояние и разделения фаз. Для предварительной очистки от взвеси применяются отстойники или флотаторы, для завершающей – механические фильтры. Для

доочистки от органических или минеральных примесей производится ее обработка на специальных сооружениях, предназначенных для концентрирования инертных примесей. Сначала извлекаются органические вещества, которые обуславливают высокое ХПК воды, для чего наиболее часто используют фильтры с активным углем, а затем – минеральные соли в сооружениях деминерализации воды.

Проточные схемы нашли широкое распространение при очистке металлосодержащих СВ и являются «гибкими» с точки зрения сочетания сооружений различного назначения. Основные недостатки таких схем заключаются в необходимости использования накопителей-усреднителей больших объемов, сложности поддержания оптимальных параметров очистки, ограничении верхнего предела концентраций ИТМ в исходной воде (в сумме – не более 150-300 мг/дм³), в значительном снижении степени очистки СВ от ИТМ при возрастании их многокомпонентности, колебаниях концентраций исходных примесей и рН среды. Для повышения степени очистки таких СВ от ионов тяжелых металлов, сопутствующего извлечения других примесей и снижения ХПК нами рекомендуется использование в проточных схемах многоступенчатого введения химических реагентов и/или многоступенчатого разделение фаз.

Базовая непроточная схема включает непроточные сооружения для обезвреживания токсичных примесей воды, перевода их в другое фазово-дисперсное состояние в реакторах-смесителях и предварительного извлечения нерастворимых примесей в непроточных отстойниках. Более глубокое удаление взвеси может производиться на нутч-фильтрах, которые применяются редко.

Непроточные технологические схемы позволяют точнее поддерживать оптимальные параметры очистки воды и проводить оперативный контроль полноты протекания реакций. Кроме того, они эффективно функционируют независимо от колебаний примесей в исходной воде, могут использовать минимальные объемы накопителей. Однако непроточные схемы не позволяют извлекать примеси, для которых требуется применение проточных сооружений, таких как фильтры, флотаторы и аппараты для деминерализации. Вследствие этих причин непроточные схемы позволяют осуществлять только обезвреживание примесей и предварительную очистку СВ от ИТМ (в сумме – не менее 4–10 мг/дм³) и других загрязнений.

Наиболее перспективными для очистки металлосодержащих многокомпонентных СВ являются непроточно-проточные схемы (рис.3). Они позволяют объединить положительные стороны непроточных и проточных схем. Непроточно-проточные схемы в настоящее время

практически не применяются для очистки металлсодержащих СВ. Эти схемы не лишены недостатков, присущих непроточным схемам, однако являются единственной альтернативой при очистке СВ в случаях, когда требуется высокая степень очистки от ИТМ и других компонентов при значительных колебаниях состава и концентраций примесей в исходной воде и необходимости точного регулирования pH и Eh среды.

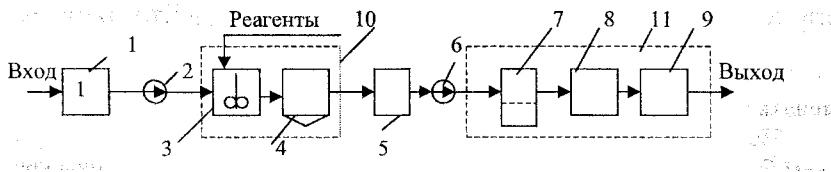


Рис. 3 — Базовая непроточно-проточная технологическая схема очистки:
1 — накопитель; 2 — насос; 3 — смеситель-реактор; 4 — отстойник; 5 — промежуточная емкость; 6 — промежуточный насос; 7 — механический фильтр; 8 — сооружения для доочистки; 9 — сооружения для изъятия инертных примесей; 10 — блок непроточных сооружений; 11 — блок проточных сооружений.

В рекомендуемой базовой непроточно-проточной схеме СВ сначала обрабатывается в непроточных реакторах-смесителях для обезвреживания и изменения фазово-дисперсного состояния примесей, после чего производится предварительное разделение фаз в непроточных отстойниках или реакторах-отстойниках. Затем, аналогично проточным схемам, СВ направляется на блок проточных сооружений, предназначенных для завершающего разделения фаз, доочистки воды от ИТМ, изъятия инертных примесей и деминерализации с использованием многоступенчатого введения реагентов и многоступенчатого разделения фаз.

Необходимо отметить, что для очистки металлсодержащих многокомпонентных СВ рационально применение электрохимического регулирования pH и Eh, что позволяет снизить или вовсе исключить применение химических реагентов. Это объясняется тем, что такие СВ обычно высокоминерализованы, что позволяет производить электрохимическую обработку при низких затратах электроэнергии. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что степень изменения pH сточной воды зависит от минерализации водной фазы; увеличение Eh определяется наличием в воде хлоридов, снижение Eh — ионизацией растворимых анодов. Влияние на изменение pH и Eh водных систем электролитических водорода и кислорода, а также промежуточных продуктов электролиза незначительно. При обработке концентрированных растворов и химических реагентов возможно прямое

электроокисление-восстановление катионов и анионов. В связи с этим рекомендуется использование электрохимического изменения pH и Eh, в первую очередь, для извлечения из сточных вод ИТМ, органических примесей, регулирования окислительно-восстановительных свойств водной среды, повышения товарных свойств химических реагентов.

Как показывают сравнительные расчеты и практический опыт, непроточные схемы целесообразно применять при производительности до 100-150 м³/сут. При большей производительности наиболее рационально использовать непроточно-проточные технологические схемы. При производительности более 1500-2000 м³/сут следует применять проточные схемы.

Используя новые технологические решения, на основе базовых схем были разработаны и исследованы рациональные технологические схемы очистки различных категорий металлсодержащих многокомпонентных СВ промышленных предприятий. Разработанные схемы внедрены на 23 предприятиях Словакии, Чехии, России и Украины, в частности, на металлургическом заводе ZDB (г.Богумин, Чехия), государственном монетном дворе Statna Mincovna (г.Кремница, Словакия), американском заводе по изготовлению консервной жести US STEEL, государственном предприятии "Укрбурштин" (г.Ровно, Украина) и др.

Наблюдения за функционированием очистных сооружений в течение 4-8 лет показали, что они обеспечивают высокое качество очищенной воды от ИТМ. Независимо от колебаний концентраций ИТМ в исходной СВ, наличия органических и других примесей в очищенной воде, обеспечивается суммарное содержание ИТМ в диапазоне 0,15-0,4 мг/дм³ при средней концентрации каждого металла 0,03-0,1 мг/дм³. При этом достигается степень снижения ХПК 60-70%, концентрация нефтепродуктов 0,3-0,5 мг/дм³, ПАВ 0,5-1,0 мг/дм³.

Получено 18.09.2002

УДК 556.531 : 614.7

Н.В.САВЧЕНКО

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г.Харьков

СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРИ ВЫБОРЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ СИСТЕМЫ ВОДООТВЕДЕНИЯ

В статье описан метод, позволяющий выбрать оптимальный, наиболее эффективный комплекс мероприятий по реорганизации существующих или по внедрению принципиально новых систем экологически безопасного водоотведения населенных пунктов Украины. Описан показатель приемлемости потенциального риска здоровью населения с целью идентификации приоритетности проблемных ситуаций и выбора управленческих